

## ACRYLATES AND METACRYLATES HAVING PERFLUOROALKYLSULFONE GROUP, MANUFACTURE AND USE

Publication number: JP61176560

Publication date: 1986-08-08

Inventor: EDOARUTO KURAINAA; ATANAAZUIOSU KARIDASU

Applicant: CIBA GEIGY AG

Classification:

- International: *D06M15/277; C07C67/00; C07C313/00; C07C317/18; C08F20/00; C08F20/38; C09D5/00; C09D5/08; C09D5/14; D06M13/02; D06M13/244; D06M13/248; D06M13/265; D06M101/00; D06M101/02; D06M101/06; D06M101/08; D06M101/16; D06M101/30; D06M101/32; D06M101/34; D06M15/21; C07C67/00; C07C313/00; C07C317/00; C08F20/00; C09D5/00; C09D5/08; C09D5/14; D06M13/00; (IPC1-7): C07C147/02; C08F20/38; C09D5/00; D06M15/277*

- european: C07C147/02; C08F20/38

Application number: JP19860012307 19860124

Priority number(s): US19850697593 19850130

Also published as:



EP0190993 (A2)

EP0190993 (A3)

EP0190993 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for JP61176560

Abstract of corresponding document: **EP0190993**

Perfluoralkylgruppen enthaltende Acrylate und Methacrylate der Formel I  $Rf(CH_2)_nSO_2(CH_2)_mO_2C-@=CH_2$  (I), worin Rf Perfluoralkyl oder Perfluoralkoxy substituiertes Perfluoralkyl R Wasserstoff oder Methyl n 2-20 und m 2-20 sind, ihre Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung wasser-, ölund schmutzabweisender Ausrüstungen von Textilien.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-176560

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)8月8日

C 07 C 147/02  
C 08 F 20/38  
C 09 D 5/00  
D 06 M 15/277

7188-4H  
8319-4J  
6516-4J  
6768-4L

審査請求 未請求 発明の数 4 (全10頁)

⑮ 発明の名称 パーフルオロアルキルスルホン基を有するアクリレート類並びにメ  
タクリレート類、これ等の製法およびこれ等の使用

⑯ 特 願 昭61-12307

⑰ 出 願 昭61(1986)1月24日

優先権主張 ⑱ 1985年1月30日 ⑲ 米国(US) ⑳ 697593

㉑ 発 明 者 エドアルト クライナ 米国 10576 ニューヨーク州 バウンドリッジ ヘムロ  
ック ヒル ロード (番地なし)

㉒ 発 明 者 アタナズイオス カ 米国 11209 ニューヨーク州 ブルツクリン ザ ナイ  
リダス ンティ セカンド ストリート 574

㉓ 出 願 人 チバ・ガイギー アー スイス国 4002 バーゼル クリベツクシユトラーセ  
ゲー 141

㉔ 代 理 人 弁理士 若 林 忠

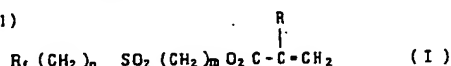
# 明 細 書

## 1. 発明の名称

パーフルオロアルキルスルホン基を有するアクリ  
レート類並びにメタクリレート類、これ等の製法  
およびこれ等の使用

## 2. 特許請求の範囲

(1)



式中、 $R_f$ が炭素原子数18迄のパーフルオロアルキ  
ル基あるいはパーフルオロアルコキシ基により置  
換された炭素原子数18迄のパーフルオロアルキ  
ル基であり、 $n$ が2~20、 $m$ が2~20、 $R$ が水素あ  
るいはメチル基である式Iのパーフルオロアルキ  
ル基を有するアクリレート誘導体あるいはメタク  
リレート誘導体。

(2)  $R$ がメチル基である特許請求の範囲第1項に  
記載の化合物。

(3)  $n$ が2~5且つ  $m$ が2~5である特許請求の  
範囲第1項に記載の化合物。

(4)  $n$ が2且つ  $m$ が2~4である特許請求の範囲

第3項に記載の化合物。

(5)  $R_f$ が3から18の炭素原子数を有する特許請求  
の範囲第1項に記載の化合物。

(6)  $m$ が3である特許請求の範囲第1項に記載の  
化合物。

(7) 特許請求の範囲第1項に記載の式(I)のモノ  
マーからなる疎油性ホモポリマー。

(8) 特許請求の範囲第1項に記載の式(I)のモノ  
マーと少なくとも一種のコモノマーとからなる  
疎油性コポリマーであり、式(I)のモノマーが  
コポリマーの少なくとも約10から100重量%より  
少ない量で使用される疎油性コポリマー。

(9) 式(I)のモノマーがコポリマーの約50から  
99.9重量%の量で使用される特許請求の範囲第8  
項に記載の疎油性コポリマー。

(10) セルローズ、天然もしくは合成のポリアミド  
またはポリエステルからなる基材の表面に、特許  
請求の範囲第7項または第8項に記載のポリマー  
の被覆を形成することからなる基材の疎水化法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

この発明は、パーフルオロアルキルスルホン基を有する新規且つ有用なアクリレートおよびメタクリレートのモノマー類、これ等のポリマー類およびセルローズ系、天然および合成のポリアミド系並びにポリエステル系の材料を、疎水性、疎油性および防汚性とする為のそれらの使用に関する。

この発明の他の一つの目的は、上記の如きアクリレートおよびメタクリレートのモノマー類の簡単且つ経済的な製法の提供にある。

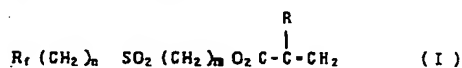
## 〔従来の技術および問題点〕

多くの構造的に異なるパーフルオロアルキルアクリレートおよびメタクリレートのモノマー類が、U.S. 2,642,416, 3,102,103, 3,282,905, 3,544,663, 3,655,732, 4,060,681および DE-A-2 052 579 に記載の如く知られている。しかしながら、それらの構造はこの発明のものとは異なり、またこれ等先行文献の製法は変更の余地のない面倒な多工程技術を伴ない、その結果として

高価なふっ素化合物の損失をも伴っている。チオエーテル結合を有するパーフルオロアルキルオキシパーフルオロアルキルアクリレートおよびメタクリレートのモノマー類は、米国特許 3,763,116に記載されている。

## 〔問題点を解決するための手段〕

この発明のパーフルオロアルキル基を有するアクリレートおよびメタクリレートのモノマー類は、次式 I により表示され、



式中、 $R_f$  はパーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルコキシ基により置換されたパーフルオロアルキル基、 $R$  は水素あるいはメチル基、 $n$  は 2~20、 $m$  は 2~20 である。

$R_f$  基は、18迄の炭素原子数、好ましくは 3 から 18 の炭素原子数、特に好ましくは 6 から 18 の炭素原子数、最も好ましくは 6 から 12 の炭素原子数を有することが出来る。 $R_f$  基は、直鎖状でも分枝鎖状でもよい。 $R_f$  基は、含有炭素原子数の異なる

パーフルオロアルキル基の混合物の場合が有利である。

$R$  基の好ましいものはメチル基である。

式 I において、 $n$  および  $m$  は、好ましくは 2 から 5、最も好ましくは  $n$  が 2 で  $m$  が 2 から 4 である。最も有利な  $m$  は 3 である。

式 I の化合物類は、この種の技術で広く知られている全てのエステル化あるいはエステル交換技法による式 II の中間化合物類と、



式 III の化合物、式中  $Z$  がメトキシ、ヒドロキシ

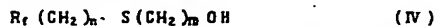


あるいはハロであるとの反応を含む全ての種々の方法により製造される。

例えば、式 II の化合物類と式 III の化合物類との間の反応は、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジ- $n$ -プロピルエーテルおよびこれ等に類似のものの如き不活性希釈剤の存在下、例えばトリメチルアミンあるいはトリエチルアミンの如き第 3 級の低級アルキルアミンの如き塩基の存在下あるいは

は不存在下に、特に  $Z$  がハロゲンである場合には酸性副生物を除去して反応を完結させる為に、約 20℃ と約 100℃ との間の反応温度で実施することが出来る。所望の場合には、反応を完結させる為に、式 III の化合物を化学量論的に必要とされる量を超えて過剰に存在させることも出来る。目的とする式 I の反応生成物は、例えば沈澱法の如きこの種の技術で知られている通常的手段により単離することが出来、単離された製品は、必要に応じ、例えば水あるいはメタノールの如き低級アルコールで洗浄することにより精製される。

式 (II) の化合物類を得る為には、次式 (IV) で表示されるチオエーテルアルコールが、



酸化剤により酸化される。適当な酸化剤類には、例えば酢酸の如き有機酸媒体中の過酸化水素が含まれる。この酸化反応は、100℃ 迄の温度で、チオエーテルアルコールが対応するスルホンに転換される迄実施される。一般的には、高目の温度、例えば約 50℃ と 100℃ との間の温度が対応するスル

ホン類の生成に好都合である。更に、過酸化物の実質的な過剰が、一般的に、スルホン類の生成に好都合である。

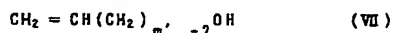
式IVのアルコール類は知られているか、あるいは既知の化合物から、それ自体良く知られている方法により容易に製造出来る。例えば、式IVのアルコール類は式(V)のメルカプタンを、



次式(VI)、



式中Xがハロゲン、□が上記に定義されたハロゲン化アルカノール、または次式(VII)、

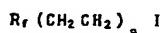


式中□が3から20である不飽和アルコールと反応させることにより容易に製造出来る。

式(V)および式(VI)間の反応は、不活性溶媒の存在下あるいは不存在下に、両者の化学量論的量を、生成する酸性ハロゲン化物(HX)を除去する為の塩基の存在下に30℃と120℃との間の反応

キサイドあるいはこれ等に類似のものの如き不活性溶媒の存在下あるいは不存在下に、約30℃と100℃の間の反応温度において簡易に実施される。

式(V)のパーフルオロアルキルチオール類は先行文献に十分に記載されている。米国特許3,655,732は、式 $R_1-R_1-SH$ により表示され、式中の $R_1$ が炭素原子数1から16のアルキレン基、 $R_1$ がパーフルオロアルキル基であるメルカプタン類を開示するとともに、式 $R_1-R_1$ -ハロゲンのハロゲン化物類が周知であること、すなわち米国特許3,088,849、3,145,222、2,965,659および2,972,638においても教示されている如く遊離ラジカルの存在下における $R_1I$ とエチレンとの反応が、



を与え、 $R_1CH_2I$ とエチレンとの反応が、

温度において、例えば水による洗浄の如き方法で副生する塩を除去しつつ反応させることにより容易に達成出来る。適当な塩基には、アルカリ金属の水酸化物類および炭酸塩類、アルカリ土類金属の水酸化物類およびカルバメート類、およびトリメチルアミンあるいはピリジンの如きアミン類が含まれる。反応の過程において、生成する全てのハロゲン化水素と反応させるに充分な塩基が添加されねばならない。溶媒が使用される場合の適当な不活性溶媒類には、トルエン、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、低級アルコール類およびこれ等に類似のものが含まれる。

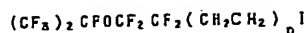
対応する式(IV)のアルコールを得る為に式(V)のメルカプタンと式(VII)の不飽和アルコールとを反応させるに際し、この簡単な付加反応は、遊離ラジカル開始剤、例えば2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)の如きアゾ型の遊離ラジカル開始剤の存在下に、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、ジメチルスルホ



を与えることを教示している。

米国特許3,544,663は、式 $R_1CH_2CH_2SH$ 、式中の $R_1$ が炭素原子数5から13のパーフルオロアルキル基であるメルカプタンが、パーフルオロアルキルアルキレンよう化物をチオ尿素と反応させるか、あるいはパーフルオロアルキル基で置換されたエチレン( $R_1-CH=CH_2$ )に $H_2S$ を付加させることにより製造出来ること、パーフルオロアルキル基で置換されたエチレンがハロゲン化物、 $R_1-CH_2CH_2$ -ハロゲンの脱ハロゲン化水素により製造出来ることを教えている。

メルカプタン $R_1-R_1-SH$ を得る為の加水分解に続くよう化物 $R_1-R_1-I$ とチオ尿素との反応は好ましい合成工程であり、この反応は、直鎖状および分枝鎖状の両方のよう化物に適用出来る。多くの有用なパーフルオロアルコキシアルキルよう化物類が、オーストラリア特許出願公開36868に、一般式



式中  $p$  が 1 ~ 3 として記載されている。

この発明の式 (I) の  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和エステル  
のモノマー類は非常に反応性に富み、ホモ-ある  
いはコポリマーを形成する強い傾向を有する。

$R_1$ -アクリレートおよび  $R_1$ -メタクリレートモノ  
マー類の重合は、フーベン-ウエイル著「有機  
化学の方法」14/1巻、1044-1047 頁 (Houben-Weyl  
、Methoden der Organischen Chemie, Vol. 14/1,  
p 1044-1047: Georg Thieme Verlag, Stuttgart  
、1961) あるいは C. E. シドネクト著「ビニルお  
よび関連ポリマー類」179-255頁 (C. E. Schid-  
knecht, Vinyl and Related Polymers, p 179-25  
5: John Wiley and Sons Inc., New York, 1952)  
に記載してあるこの種のモノマーの重合に類似で  
ある。

一般的に、重合は、塊状、溶液、懸濁あるいは  
乳化の状態で実施される。溶液重合と乳化重合が  
好ましい。

カルボン酸類、フルオロアルキルカルボン酸類、  
フルオロアルキルアミン類およびこれ等に類似の  
ものとエチレンオキシドとの縮合生成物の如く、  
親水性基がポリ(エトキシ)基であり、疎水性部  
分が炭化水素あるいはふっ素化炭素基である非イ  
オン性界面活性剤類が含まれる。

適当なカチオン性界面活性剤には、例えば疎水  
性部分を提供する為に、少なくとも一個の長鎖の  
アルキル基あるいはフルオロアルキル基か、ある  
いは高級アルキル基で置換されたベンゼンある  
いはナフタリン基かを有する第4級アンモニウム塩  
類あるいはアミン塩類が含まれる。

重合は、好ましくはふっ素化されたモノマーの  
実質的全量の変換が得られる様に調整された反応  
期間に亘り実施される。最適な反応時間は、使用  
される触媒および重合温度並びにその他の条件に  
依存するが、一般的には0.5 から24時間の範囲内  
にある。

重合温度は、選択された触媒に依存する。水性  
系における乳化重合の場合には、一般的に、重合

乳化重合においては、重合されるモノマーある  
いはモノマー類が、モノマー濃度として約5%か  
ら約50%迄の所定濃度になる様に、界面活性剤の  
水溶液中で乳化される。添加された触媒の存在下  
に重合を有効に進行させる為、通常、温度が40℃  
と70℃の間に上昇させられる。適当な触媒は、エ  
チレン性不飽和化合物の重合開始用として周知の  
薬剤の何れでもよい。この重合の為の触媒の濃度  
は、通常モノマー類の重量の0.1%と2%との間  
である。

適当な界面活性剤類あるいは乳化剤類には、カ  
チオン性、アニオン性あるいは非イオン性のもの  
が含まれる。多くの繊維処理浴類において、カチ  
オン性および非イオン性のものが使用される故、  
この両者が好ましい。これら界面活性剤の疎水性  
部分は、炭化水素基あるいはふっ素化された炭化  
水素基である。

適当な界面活性剤類あるいは乳化剤類には、例  
えばアルキルフェノール類、アルカノール類、ア  
ルキルアミン類、アルキルチオール類、アルキル

温度は20℃から90℃の範囲内にある。一般的にこ  
の様な重合は、可能である限り、大気圧において  
実施されるのが簡便であり、また好ましい。

溶液重合においては、モノマーあるいはモノ  
マー類が、テトラヒドロフランあるいはふっ素化  
された溶媒類、例えばヘキサフルオロキシレン、  
トリフルオロトルエン、あるいはこれ等とアセト  
ンおよび/または酢酸エチルとの混合物の如き適  
当な溶媒に溶解され、反応容器内で窒素雰囲気下  
に、アゾビスイソブチロニトリルあるいは他のア  
ゾ系開始剤の如き開始剤を0.1 から2.0%の濃度  
で使用しつつ、40° ~ 100℃の温度で重合され  
る。

式 I のモノマー類は単独重合されるか、ある  
いは通常の、好ましくはふっ素化されていないモノ  
マー類と共重合される。この場合の通常のモノ  
マー類は、親水性のものあるいは疎水性のものあ  
るいはこれ等の混合物の何れでもよい。繊維材料  
に防汚性(soil release properties)を付与する  
為には、親水性のコモノマー類の使用が有利であ

る。疎水性と疎油性の両者が所望される場合には、最適な結果を得る為に、通常のコモノマー類の性質において、主として疎水性のものが有利である。通常のコモノマー類との共重合に使用される式 I のモノマーの量は、最終的なポリマー仕上げに所望される疎油性の程度と選択的な疎水性の程度に依存して広範囲に変化出来るが、通常のコモノマーと式 I のモノマーとの混合物の単位重量に対し、式 I のモノマーあるいはそれ等の混合物が、少なくとも約10重量パーセントから100重量パーセントより若干少ない量迄、好ましくは約50から99.9、最も好ましくは約65から90重量パーセントの間で有利に使用される。

この新規なR<sub>1</sub>モノマーのコポリマー類の製造に有用なコモノマーには、特別な制限がなく、エチレン、および塩化ビニル、塩化ビニリデン、ふっ化ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンの如きエチレンの

ルカルバゾールおよびこれ等に類似の窒素含有ビニルモノマー類；o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、3,4-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、2,5-ジエチルスチレンの如きスチレンおよびその関連モノマー類であってこの発明の新規なエステル類と容易に共重合可能なもの；例えば酢酸ビニルの如きビニルエステル類；ビニルメトキシアセテート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルイソブチレート、イソプロベニルブチレート、ビニルラクテート、ビニルカプリレート、ビニルベラルゴネート、ビニルミリステート、ビニルオレエート、ビニルリノレエートの如き置換された酸のビニルエステル類；安息香酸ビニルの如き芳香族酸のビニルエステル類等がある。

直鎖状および側鎖の炭素原子数が10迄の分枝鎖状α-オレフィン類は、コモノマーとして有用である。プロピレン、ブチレンおよびイソブチレンは、この発明の新規なフルオロモノマーとのコモノマーとして有用な好ましいα-オレフィン類である。

クロロ、フルオロ、アミドおよびシアノ誘導体類；n-プロピルメタクリレート、2-メチルシクロヘキシルメタクリレート、メチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、3-メチルペンチルアクリレート、オクチルアクリレート、テトラデシルアクリレート、s-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、フェニルアクリレートの如きアクリレートおよびメタクリレートのモノマー類、特にそのエステル基中に1から18の炭素原子を含むもの；ジエン類、特に1,3-ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、2-フルオロブタジエン、1,1,3-トリフルオロブタジエン、1,1,2,3-テトラフルオロブタジエン、1,1,2-トリフルオロ-3,4-ジクロロブタジエン、トリ-およびペンタフルオロブタジエンおよびイソブレン；ビニルピリジン、N-ビニルアミド類、ビニルサクシイミド、ビニルピロリドン、N-ビニ

また、この発明の新規なモノマー類の一部のものとコモノマーとして有用なものに、過みっ素化された側鎖を有するビニルモノマー類がある。この種の過みっ素化されたモノマー類の例には、米国特許 2,592,069および 2,436,144に開示されているふっ素化されたアルキル基類を有するビニルエステル類がある。他の有用なモノマー類には、米国特許 2,628,958、3,256,230、2,839,513、3,282,905、3,252,932および 3,304,278に開示されているが如きアクリレート類、メタクリレート類およびこれ等の誘導体類がある。

また既に述べた如く、例えばこの発明の実用により得られる新規な繊維仕上げ品の洗濯およびドライクリーニング特性を改良する為に、他の反応性コモノマー類の少量を含有させることが望ましい。この様なモノマー類は、硬化操作の間に架橋結合剤類として作用し、コモノマー類の重量に対し、一般には0.01重量%から5重量%、好ましくは0.1重量%から2重量%の量で使用される。

含有可能なこの種の反応性モノマー類を実例と

して示せば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、2-ヒドロキシエチルメタクリレートあるいはアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートあるいはメタクリレート、 $\epsilon$ -ブチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレートがある。これ等のうちでは、N-メチロールアクリルアミドおよび2-ヒドロキシエチルメタクリレートが好ましい。

この発明によるホモポリマーおよびコポリマーによる被覆は、溶媒溶液類あるいは水性エマルジョン類として準備され、被覆される。適当な溶媒類は、フルオロアルカン類、フルオロクロアルカン類、フルオロアルキル基で置換された芳香族類、パーフルオロアルカン酸類のアルキルエステル類、塩素化されたアルカン類あるいは芳香族類、芳香族炭化水素類、ケトン類、エステル類およびエーテル類である。

溶媒として特に有用なものは、ふっ素化された液体類、特に $\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオロトルエン

リレート類のポリマー類およびコポリマー類が含まれるが、これ等に限定されるものではない。特に適当なポリマーは、ポリ-n-オクチルメタクリレートである。また有用なものには、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、アルキルスチレン、ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエンのポリマー類およびコポリマー類；酢酸ビニル、ビニルブチレート、ビニルラウレート、ビニルステアレート、ビニル2-エチル-ヘキサノエートの如きビニルエステル類のポリマー類およびコポリマー類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、ふっ化ビニル、ふっ化ビニリデンの如きハロゲン化ビニル類およびハロゲン化ビニリデン類のポリマー類およびコポリマー類；アリルプロピオネートあるいはアリルカブリエートの如きアリルエステル類のポリマー類およびコポリマー類；メチルビニルエーテル、セチルビニルエーテルおよびこれ等に類似のものの如きビニルケトン類のポリマー類およびコポリマー類；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチ

ロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミドおよびメタクリロニトリルのポリマー類およびコポリマー類がある。

この発明のポリマー類は、望ましい撥油性と乾性防汚性(dry soil resistant)を有する。これ等のポリマーについての相対的な格付け測定の実用的な方法は、撥油および撥水性と乾性防汚性の評価による。実施例においては、下記の試験方法が使用されている。

AATCC 法による油に対する格付け(AATCC oil rating)は、米国繊維化学者染色者協会(American Association of Textile Chemists and Colorists)の標準試験法 118-1966 T に従って決定される。格付けは、0(最小)から8(最大)まで与えられる。米国において、乾性防汚性繊維に関して通常受入れられる水準は撥油性4である。

他の撥油性測定法は、グラエックおよびピーターソン(Grajek and Peterson, Textile

Research Journal, April 1962, p. 323) の 3-M 油試験法である。

AATCC 法による水噴霧試験 (AATCC water spray test) の格付けは、米国繊維化学者染色者協会 (American Association of Textile Chemists and Colorists XXVII, 1961, p. 1952) の標準試験法 22-1966 (ASTM-D-583-58 に指定されている) に従って決定される。格付けは、0 (最小) から 100 (最大) まで与えられる。

乾性防汚性は、下記に述べる促進された袋法 (Bag Method) に従って決定される。

処理された繊維物および処理されていない繊維物が、標準ドライソイルを有するプラスチック袋の中で一定時間振とうされる。過剰のソイルが制御された条件下に繊維物から除去され、汚染された繊維物は、「競合乾性防汚格付け (Competitive Dry Soil Rating) 表」を使用しつつ目視により評価される。格付けは、0 (最小) から 100 (最大) まで与えられる。

この発明のポリマー類が、1,1,1-トリクロエ

g) が、液温が 85 °C を越えない様な速度で添加された。この添加の完了後、液が 90 °C で 45 分間加熱され、冷却され、急速に攪拌されている 2 L の冷水中に投入された。白色の固体が沈殿し、沈殿はろ過により集められた。2% の NaOH および水による逐次的な洗浄の次に乾燥され、 $C_6 F_{15} CH_2CH_2 SO_2CH_2CH_2CH_2OH$  の構造の製品 211 g (94% 収量) を得た。

核磁気共鳴:

1.80 ppm, 多数組 (multiplet), 2H,  $CH_2CH_2CH_2OH$  ;

2.40-3.12 ppm, 多数組, 2H,  $C_6 F_{15} CH_2CH$  ;

3.49 ppm, 2個の三つ組 (two triplets), 4H,  $CH_2SO_2CH_2$  ;

3.99 ppm, 三つ組 (triplet), 2H,  $CH_2CH_2OH$  ;

元素分析:

計算値: C 28.1%, H 2.3%, F 52.6%, S 6.8%

実測値: C 28.2%, H 2.5%, F 52.8%, S 6.8%

融点: 178-183 °C

タンに溶解された。この溶液の濃度は 1 重量% である。この溶液がパッド工程により繊維物に含浸され、空気乾燥および 150 °C の加熱炉中における 3 分間の硬化の後評価された。

[実施例]

この発明をより明確に理解する為、次の特定のな実施例が記載される。これ等の実施例は、単にこの発明の説明の為であって、この発明を制限するものではない。特に断りのない限り使用される部は重量によるものである。

(実施例 1)

アリルアルコール (44.4 g, 0.76 モル) と  $C_6 F_{15} CH_2CH_2SH$  (190 g, 0.5 モル) とが、窒素雰囲気下に混合され、この溶液が 55 °C に加熱された。アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)

(1.4 g, 0.01 モル) を含むメチルエチルケトン (15 モル) が 50 分間に亘り添加された。この添加の終了後、液が 55 °C において 1 時間攪拌され、酢酸 (200 g) が添加された。出来た液が 70 °C に加熱され、過酸化水素の水溶液 (30% 溶液の 137

(実施例 2)

$C_6 F_{17} CH_2CH_2SH$  を使用し、実施例 1 と同様な操作により、 $C_6 F_{17} CH_2CH_2 SO_2CH_2CH_2CH_2OH$  の構造のアルコールが、91% の収量で得られた。

核磁気共鳴:

1.80 ppm, 多数組, 2H,  $CH_2CH_2CH_2OH$  ;

2.40-3.12 ppm, 多数組, 2H,  $C_6 F_{15} CH_2CH$  ;

3.49 ppm, 2個の三つ組, 4H,  $CH_2SO_2CH_2$  ;

3.99 ppm, 三つ組, 2H,  $CH_2CH_2OH$  ;

元素分析:

計算値: C 27.4%, H 1.9%, F 56.7%

実測値: C 27.0%, H 1.8%, F 56.6%

融点: 182-185 °C

(実施例 3)

$R_f CH_2CH_2SH$  を使用し、実施例 1 と同様な操作により、 $R_f CH_2CH_2 SO_2CH_2CH_2CH_2OH$  の構造のアルコールが、95% の収量で得られた。この例における  $R_f$  は、 $C_8 F_{17}$  が 6%,  $C_{10} F_{21}$  が 64%,  $C_{12} F_{25}$  が 25%,  $C_{14} F_{29}$  が 5% からなっている。

核磁気共鳴:



1.80 ppm, 多数組, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ;  
 2.40-3.12 ppm, 多数組, 2H,  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}$ ;  
 3.49 ppm, 2個の三つ組, 4H,  $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2$ ;  
 3.99 ppm, 三つ組, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ;

元素分析:

計算値: C 26.1%, H 1.6%, F 58.0%, S 4.7%

実測値: C 26.1%, H 1.5%, F 59.4%, S 4.6%

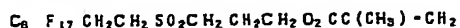
融点: 188-192 °C

(実施例4)

トリエチルアミン (21.1 g, 0.209 モル) と  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (89.0 g, 0.189 モル) とが乾燥テトラヒドロフラン (1200 g) に溶解され、溶液が窒素雰囲気下に室温で攪拌された。塩化メタクリロイル (21.8 g, 0.209 モル) が滴下法で添加され、溶液は一晩還流状態に加熱された。沈澱が生成し、溶液がろ過され、溶媒が蒸発された。残留固形分がメタノールで洗浄され、



ル) が窒素雰囲気下に混合された。この溶液は水の全痕跡を除去する為、ディーン-スターク (Dean-Stark) のトラップと凝縮器とを具備した 45 cm の分留塔を使用しつつ、還流された。塔頂の温度が 100 °C に上昇した時に、60 ml のメチルメタクリレートと水の共沸混合物が除去され、反応には 50 ml のメチルメタクリレートが補充された。次いでテトライソプロピルチタネート (9.0 g, 0.03 モル) が添加され、反応液は塔頂温度が数度低下する迄、還流状態 (塔頂温度 100°C) に加熱された。熱源が除去され、32 ml のメチルメタクリレートとメタノールの共沸混合物が集められ、過剰のメチルメタクリレートが真空下に除去された。残留したスラリーが攪拌され、テトラヒドロフランが添加されて固形分が部分的に溶解され、不溶解のチタネート触媒を除去する為にろ過された。テトラヒドロフランが真空下に除去され、

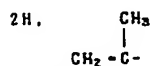


の構造を有する製品 53.01 g (収量 94 %) を得

の構造の製品が 70 % の収量で得られた。

核磁気共鳴:

1.87 ppm, 一つ組 (singlet), 3H,  $\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}$ ;  
 1.90-2.75 ppm, 多数組, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ;  
 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ;  
 3.37 ppm, 多数組, 4H,  $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2$ ;  
 4.10 ppm, 三つ組, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ;  
 5.65, 6.02 ppm, 微細な分裂を伴う一つ組,



元素分析:

計算値: C 33.5%, H 2.8%, F 45.9%

実測値: C 33.1%, H 2.7%, F 46.8%

融点: 105.5-106 °C

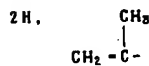
(実施例5)

メチルメタクリレート (350 g, 3.5 モル), 2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール (2.4 g, メチルメタクリレートの 0.7重量%) および  $\text{C}_6\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (50.0 g, 0.088 モル)

た。

核磁気共鳴:

1.87 ppm, 一つ組, 3H,  $\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}$ ;  
 1.90-2.75 ppm, 多数組, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ;  
 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ;  
 3.37 ppm, 多数組, 4H,  $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2$ ;  
 4.18 ppm, 三つ組, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ;  
 5.65, 6.02 ppm, 微細な分裂を伴う一つ組,



元素分析:

計算値: C 32.0%, H 2.4%, F 50.6%, S 5.0%

実測値: C 31.8%, H 2.1%, F 50.7%, S 5.4%

(実施例6)

実施例3において得られたアルコール  $\text{R}_1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  を使用し、実施例4と同様の操作により、



特開昭61-176560 (9)

の構造のメタクリレートが 75 % の収量で得られた。この例における  $R_f$  は、 $C_6 F_{17}$  が 6%、 $C_{10} F_{21}$  が 54%、 $C_{12} F_{25}$  が 25%、 $C_{14} F_{29}$  が 5% からなっている。

核磁気共鳴:

1.80 ppm. 一つ組、3H,  $\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-$  ;  
 1.90-2.75 ppm. 多数組、4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .  
 $C_6 F_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ;  
 3.37 ppm. 多数組、4H,  $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2$  ;  
 4.18 ppm. 三つ組、2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ;  
 5.65, 6.02 ppm. 微細な分裂を伴なう一つ組、  
 2H,  $\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-$

元素分析:

計算値: C 30.3%, H 2.0%, F 53.1%, S 4.3%

実測値: C 30.6%, H 2.2%, F 53.3%, S 4.4%

(実施例 7~15)

実施例 4~6 に記載のふっ素化されたメタクリレート類がホモポリマーおよびコポリマーを合成

する為に使用された。これ等のモノマーはテトラヒドロフランに溶解され、アゾ開始剤が添加され、開始剤の添加された液が、排気されたアンブル中に封入された。重合は、攪拌された浴の中において 100℃で一晩実施された。

(実施例 16)

上記の実施例に記載されたポリマー類が、100 % ナイロン織物に、ふっ素が織物の重量の 0.1 % になる様に被覆された。結果が第 1 表にまとめられた。

実施例	$\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2(\text{CH}_2)_2 R_f \quad (\text{A})$ と $\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CO}_2 R_h \quad (\text{B})$ とのポリマー				
	$R_f$	A の %	R	$R_h$	B の %
7	$C_6 F_{17}$	100	—	—	—
8	*	100	—	—	—
9	$C_6 F_{17}$	80	$\text{CH}_3$	$C_{15} H_{17}$	20
10	*	90	$\text{CH}_3$	$C_{15} H_{17}$	10
11	*	80	$\text{CH}_3$	$C_{15} H_{17}$	20
12	*	70	$\text{CH}_3$	$C_{15} H_{17}$	30
13	$C_6 F_{17}$	90	H	2エチル ヘキシル	10
14	$C_6 F_{17}$	80	H	2エチル ヘキシル	20
15	$C_6 F_{17}$	70	H	2エチル ヘキシル	30

\*:  $R_f$  は、 $C_6 F_{17}$  が 6%、 $C_{10} F_{21}$  が 54%、 $C_{12} F_{25}$  が 25% および  $C_{14} F_{29}$  が 5% の混合物である。

第 1 表

ポリ マー の 実 施 例	風 乾 *			150℃ で 5 分 乾 燥 *		
	A <sup>2</sup> 油	A <sup>2</sup> 噴霧	ドライ ソイル	A <sup>2</sup> 油	A <sup>2</sup> 噴霧	ドライ ソイル
7	5	70	90	5-6	70	90
9	3	90	80	5	100	90
13	5	80	80-90	5	90	90-100
14	4-5	80	90	4-5	80	80-100
15	5	70	80	5-6	70	90

\* A<sup>2</sup> は AATCC法によることを示す。